

硫化物半導体ナノ粒子増感型太陽電池

報告者 大学院総合理工学研究科 物質系工学専攻 教授 多田弘明
共同研究者 独立行政法人産業技術総合研究所 主任研究員 秋田知樹
株式会社 日本触媒

1. 背景

化石燃料の枯渇が顕在化しつつある状況の下で、持続可能な新エネルギー創出システムの開発は、喫緊の課題である。近年、光増感剤を表面にコーティングしたメソポーラス酸化チタン薄膜を光電極とした太陽電池は、10%を越える光電変換効率を有する上に、大幅な低コスト化が期待できることから、従来のシリコン型太陽電池に置き換わる次世代型太陽電池として大きな注目を集めている。しかしながら、通常、光増感剤として有機系色素が使用されており、寿命の点で限界があるものと予想される。本研究では、光増感剤として長寿命化が期待できる無機硫化物半導体ナノ粒子を用いた太陽電池を形成し、その性能に及ぼす酸化スズ対極上への金ナノ粒子担持効果について検討した。

2. 目的

本研究の目的は、高効率・長寿命を有する安価な太陽電池のプロトタイプを開発することである。本研究で得られた成果を一層発展させることで、次世代型の持続的エネルギー供給システムを提供できるものと期待される。

3. 研究組織

本研究の組織は、近畿大学（学）－株式会社日本触媒（産）－独立行政法人産業技術総合研究所（官）から構成されている。

4. 研究方法

- (1) 光電極=CdS 量子ドット担持メソポーラス TiO₂ 薄膜；対極=Au ナノ粒子担持 SnO₂ 電極（Au/SnO₂）；電解質 = S_x²⁻/S²⁻ から構成される全無機型太陽電池（CdS/mp-TiO₂|S_x²⁻/S²⁻|Au/SnO₂）を作製した。
- (2) 太陽電池の性能評価（波長毎の光電変換効率測定）を行った。
- (3) Au/SnO₂ の詳細なキャラクタリゼーションを行い、Au ナノ粒子サイズと太陽電池性能との関係と調べると共に、最適化を行った。

5. 研究成果

(1) 本太陽電池の構成と特徴

本研究における全無機型太陽電池 ($\text{CdS/mp-TiO}_2|\text{S}_x^{2-}/\text{S}^{2-}|\text{Au/SnO}_2$) の構成を図 1 に示す。この太陽電池の基本的な作動機構を説明する。CdS 量子ドット (CdS QD) が可視光 (太陽光) を吸収し、伝導帯に励起された電子が mp-TiO₂ の伝導帯に移動する。CdS QD の価電子帯に残された正孔は電解質溶液中の S²⁻イオンを S_x²⁻イオンに酸化する。mp-TiO₂ に注入された電子は外部回路を通り、対極上で S_x²⁻イオンを S²⁻イオンに還元する。従って、本太陽電池において、全ての物質は消費されることなく、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。この太陽電池の特徴は、以下の 3 点である。

- ① 全構成要素が無機物質からなり、長寿命化が期待できる。
- ② CdS と S²⁻の親和性が高く、CdS 中に生じた電子-正孔対の再結合が抑制されるため、高光電変換効率と光安定性の両立が期待される。
- ③ Au は硫黄化合物に対して特異的な親和性を示すことから、SnO₂ 対極上での S_x²⁻から S²⁻への還元反応に対して、Au ナノ粒子が電極触媒として働く可能性がある。

本研究では、特に③に焦点を絞り、太陽電池性能に対する SnO₂ 対極上への Au ナノ粒子担持効果およびその粒子サイズ依存性について詳細な検討を行った。

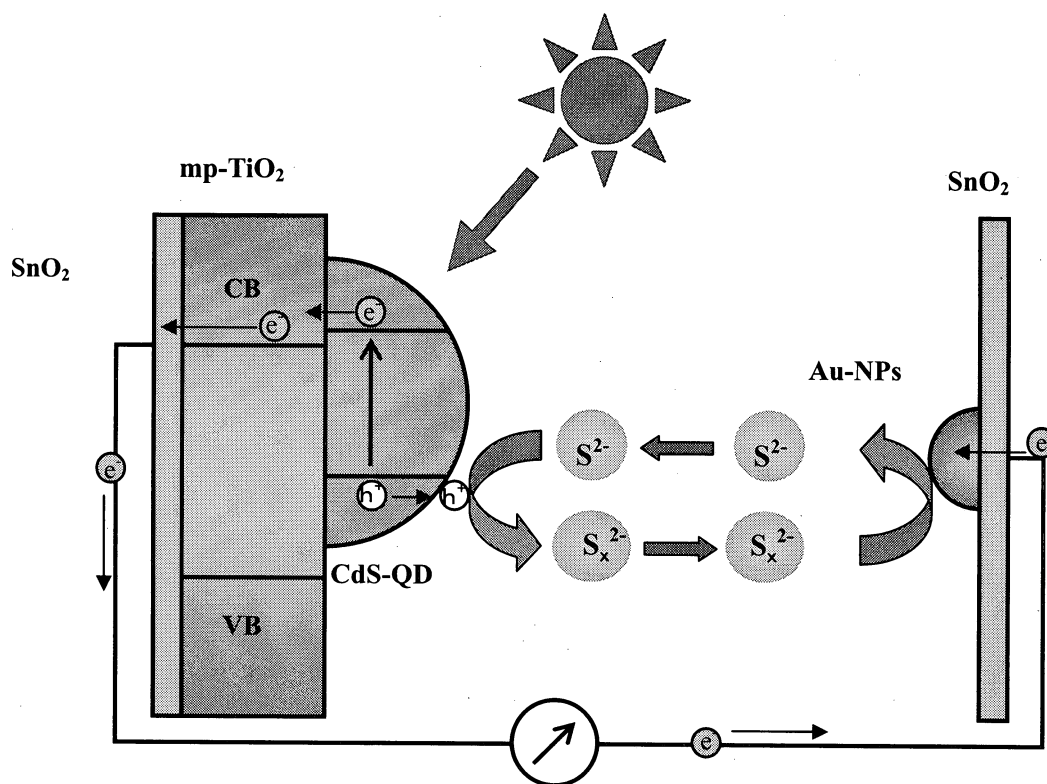


図1. 全無機型太陽電池構成図

(2) 各要素材料の作製

① 光電極の作製

SnO₂ 透明電極付ガラス基板に、スキージ法を用いて、膜厚約 5 μm のメソポーラス TiO₂ 薄膜をコーティングした (mp-TiO₂)。次に、連続イオン層吸着反応法 (SILAR, 処理回数 *n*) を用いて、メソポーラス TiO₂ 薄膜上に CdS 量子ドットを形成させた (CdS/mp-TiO₂)。図 2 は、*n* を変えて調製した CdS/mp-TiO₂ の電子吸収スペクトルを示す。CdS QD の担持に伴って、可視域に CdS バンド間遷移に起因する吸収が立ち上がっている。また、*n* が増加するにつれて、吸収端がレッドシフトしており、*n* < 30 の範囲で量子サイズ効果が発現していることが明らかである。

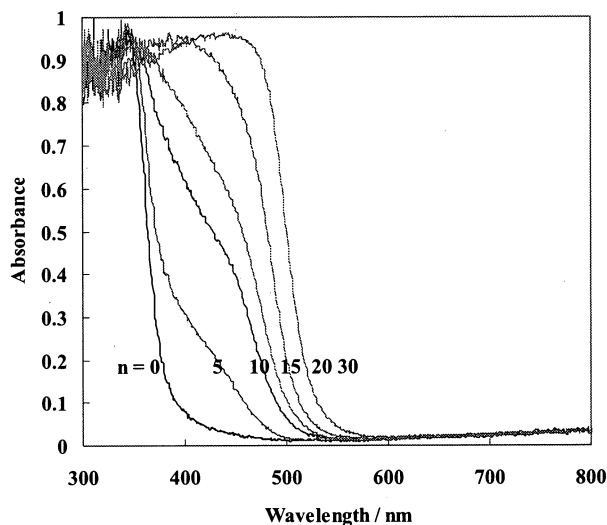


図 2. CdS/mp-TiO₂ の電子吸収スペクトル

② 対極の作製

沈殿析出法を用いて、SnO₂ 対極表面に平均粒子サイズ約 6 nm の Au ナノ粒子を形成させた。次に、電解還元析出により、Au ナノ粒子サイズを制御することを試みた。図 3(A-C) に、得られた Au/SnO₂ サンプルの表面 SEM 像を示す。いずれのサンプルにおいても、SnO₂ 表面に高分散状態で Au ナノ粒子が形成されている。また、電解還元時間の増加に伴って、平均粒子サイズが増加していることがわかる。

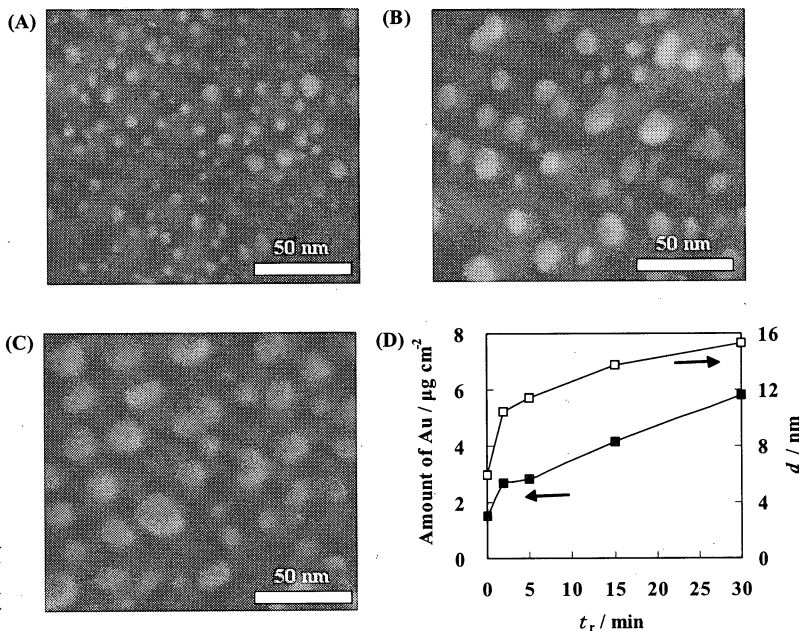


図 3. Au/SnO₂ の SEM 像 (A) *t_r* = 0 min; (B) *t_r* = 5 min; (C) *t_r* = 30 min および金析出量 (左) と金粒子サイズ (右) の電解時間依存性 (D).

図 3 (D) は、電解還元時間 (*t_r*) と Au 平均粒子サイズの

関係を示す。 t_r を 0-30 分の範囲で変えることにより、粒子サイズを 6~15 nm の範囲でコントロールできることがわかる。

③ 電解質溶液の調製

電解質としては、CdS 光電極および Au 対極の両方と強い親和性を示す、ポリサルファイド系酸化還元対 (S_x^{2-}/S^{2-}) を含む水溶液を用いた。

(3) 太陽電池性能の評価

照射光の波長を変えて、太陽電池性能の短絡電流 (J_{sc}) を測定し、(1)式で定義される光電変換効率 (IPCE) を求めた。

$$IPCE(\%) = (J_{sc} N_A / IFhc\lambda) \times 100 \quad (1)$$

ただし、 N_A はアボガドロ数、 I は単色光の光強度、 F はファラデー定数、 c は光速、 λ は照射光の波長を表す。

図 4 に、CdS/mp-TiO₂ の電子吸収スペクトルおよび Au 平均粒子サイズ (d) の異なる Au/SnO₂ 対極を用いた太陽電池の IPCE の作用スペクトルを示す。いずれの IPCE 曲線も、約 520 nm 以下で立ち上がっており、CdS/m-TiO₂ の吸収スペクトルの形と類似している。この結果から、本太陽電池において、CdS QD が光増感剤として働いていることが明らかである。また、SnO₂ 対極表面に Au ナノ粒子を担持することで、光電変換効率が劇的に増加している。さらに、同じ波長における IPCE の値は、d の値に強く依存し、d が小さいほど大きな値を与えていることがわかる。

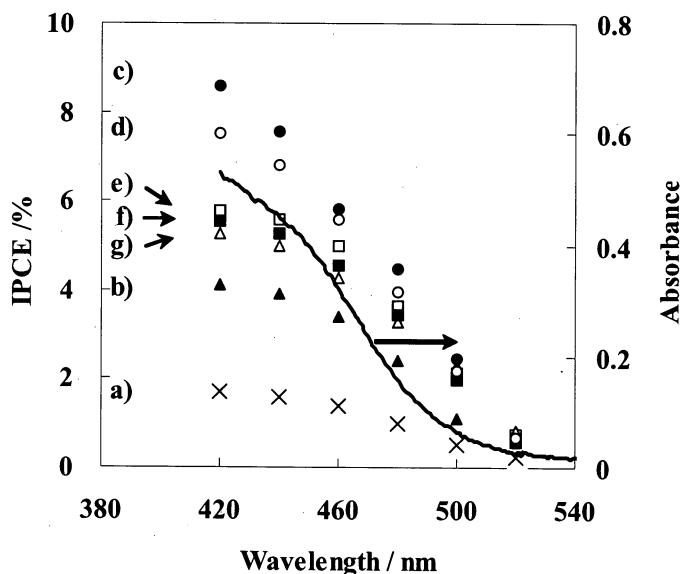


図 4. CdS/mp-TiO₂|S_x²⁻/S²⁻|Au/SnO₂ 型太陽電池の IPCE 作用スペクトル (左). および CdS/mp-TiO₂ の電子吸収スペクトル (右)

(4) 太陽電池性能に対する Au ナノ粒子担持効果

本太陽電池における SnO₂ 対極表面に Au ナノ粒子を担持することにより、光電変換効率が劇的に向上すること、また、Au ナノ粒子サイズが小さいほどその効果が大きいという興味深い結果が得られた。この原因を明らかにするために、Au サイズの異なる Au/SnO₂ 電極

のポリサルファイドイオンに対する還元特性について調べた。

図 5 は、Au/SnO₂ 電極の S_x²⁻/S²⁻を含む電解質溶液中における電流-電位曲線を示す。SnO₂ 電極表面に Au ナノ粒子を担持することで、還元電流の大きさが顕著に増加している。さらに、Au 粒子サイズが小さいほど、電流が増大している。この結果から、Au ナノ粒子が、S_x²⁻イオンの S²⁻イオンへの還元に対する良い電極触媒として働いていることが明らかである。さらに、S²⁻イオンをプローブとして用いた電気化学的キャラクタリゼーション結果に基づいて、Au 粒子サイズの減少に伴って、表面に露出する Au(100)面の割合が増加するために、S_x²⁻イオンから S²⁻イオンへの還元に対する電極触媒活性が増大するものと結論付けられた。

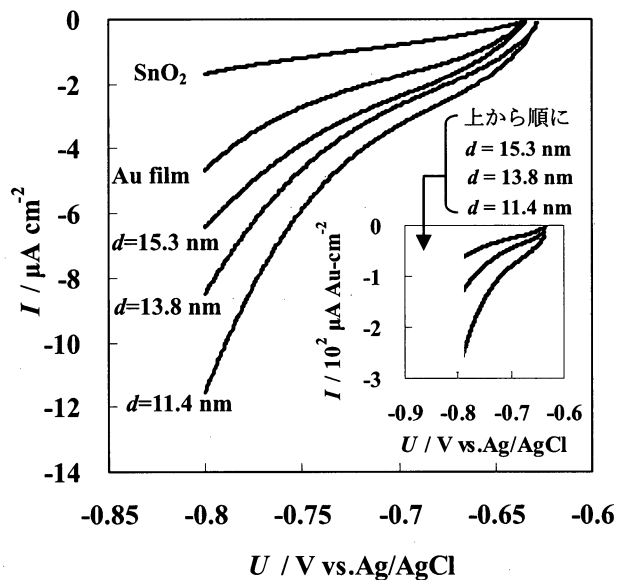


図 5. S_x²⁻/S²⁻を用いた場合の LSV プロフィール

(5) 結論

本研究で得られた研究成果を以下にまとめる。

- ① Au/SnO₂ 対極：析出沈殿法-電解還元からなる 2-ステップ法を用いて、SnO₂ 対極上にサイズ制御された Au ナノ粒子を形成させることに成功した (Au/SnO₂)。
- ② CdS/mp-TiO₂/SnO₂ 光電極：SILAR(Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction)法を用いて、メソポーラス TiO₂ 薄膜 (mp-TiO₂/SnO₂) 上に CdS 量子ドットを形成させた。
- ③ CdS/mp-TiO₂ (光電極) | S_x²⁻/S²⁻ (電解質) | Au/SnO₂ (対極) からなる太陽電池を形成し、波長毎の光電変換効率 (IPCE)を測定した。その結果、対極上への Au ナノ粒子担持に伴って、太陽電池性能が顕著に向上すること、さらに、Au 粒子サイズが小さくなるほど、IPCEが増大することを明らかになった。
- ④ 電気化学的キャラクタリゼーションの結果、Au 粒子サイズの減少による IPCE の増加は、硫黄に対する特異的な吸着サイトの増加に起因するものと結論付けられた。

6. 研究成果の公表

【学会発表】

- (1) 発表者名：多田弘明，谷川純也，秋田知樹，小林久芳

発表題目：Photodeposition of CdS Nanocrystals on the Surface of TiO₂

学会名：17th International Conference on Photochemical and Storage of Solar Energy (第 17 回太陽光エネルギーの変換と貯蔵に関する国際会議)

開催地：シドニー (オーストラリア)

発表年月：2008 年 7 月 30 日

(2) 発表者名：多田弘明, 清長友和

発表題目：Photoelectrochemistry of Au(core)-CdS(shell) Composite Nanoparticles-Loaded TiO₂ Films

学会名：17th International Conference on Photochemical and Storage of Solar Energy (第 17 回太陽光エネルギーの変換と貯蔵に関する国際会議)

開催地：シドニー (オーストラリア)

発表年月：2008 年 7 月 30 日

【論文】

発表題目：Au nanoparticle electrocatalysis in a photoelectrochemical solar cell using CdS quantum-dot sensitized TiO₂ photoelectrodes

著者：Tomokazu Kiyonaga, Tomoki Akita, Hiroaki Tada

雑誌名：*Chem. Commun.* (Cambridge, U. K.), **2009**, 2011.

7. 今後の展開

本研究の成果に基づいて、今後、産（株式会社日本触媒）官（独立行政法人産業技術総合研究所）学（近畿大学）が連携し、大型の外部資金獲得を目指す予定である。